

# 鉄化合物触媒を用いるベンゾフェノンとアンモニア からのベンゾフェノンイミンの合成

吉 國 忠 垂\*

## Preparation of Benzophenoneimine from Benzophenone and Ammonia with Iron Compound Catalyst

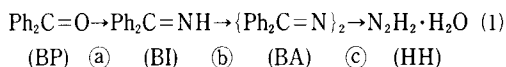
Tadatsugu YOSHIKUNI

Benzophenoneimine was prepared successfully by catalyst of iron salts and complexes to obtain in reasonable yield. The catalyst separated in the reaction gave mer-type complexes of  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

**Key words:** benzophenoneimine/catalyst/iron compound/hydrazine/mer-type complex

### 緒 言

工業薬品として重要なヒドラジンヒドラートを合成する方法<sup>1,2)</sup>の一つにベンゾフェノンイミンを利用する方法がある。ベンゾフェノンイミン (BI) はヒドラジンヒドラート (HH) 製造過程での中間体として有用なものであり、空気酸化してベンゾフェノンアジン (BA) を合成しこれを加水分解する事によりヒドラジンを得ることができ、この際に生成するベンゾフェノン (BP) はベンゾフェノンイミンの合成原料として再利用できるので、原理的にはアンモニアと酸素だけからヒドラジンを合成する事が可能である。



式1の②と③の過程は数多く研究されており、収率も80—90%に達している。しかしながらベンゾフェノンとアンモニアを反応させてベンゾフェノンイミンを合成する①の過程に関しては、一般に研究例も少なくその際の収率も15-30%と低い。トリア (ThO<sub>2</sub>)<sup>3)</sup>又はシリカ (SiO<sub>2</sub>)<sup>4,5)</sup>触媒を用いて390°Cで反応させる方法やZnCl<sub>2</sub>とNH<sub>4</sub>Cl又はAlCl<sub>3</sub>を加え反応させる方法<sup>6,7)</sup>もあるが、気相高温高压反応ではBPの分解が起

こり<sup>8)</sup>ニトリルが副生する等の欠点がある。また反応生成水が触媒と反応し、触媒の回収や再使用を困難にしている。なお無触媒では反応は全く進行しない。

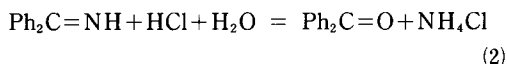
本研究ではベンゾフェノンイミン合成法<sup>9)</sup>を種々試みた結果、安価でしかも微量の鉄塩もしくは鉄錯体を触媒とする高収率のイミン合成が可能になったので報告する。

### 実 験

薬品：全ての溶媒と試薬は市販の特級品を用いた。

装置類：ガスクロマトグラフ分析装置は島津ガスクロマトグラフGC-8A形を用いて測定した。質量分析装置は島津ガスクロマトモ質量分析計GCMS9100-MK形を用いて測定した。

イミン定量：a)容量分析；0.5gを精秤し、1N塩酸2mlおよびエタノール20mlを加えて30分間還流する。冷後BPB指示薬を加え、0.1N・NaOH液で逆滴定する。



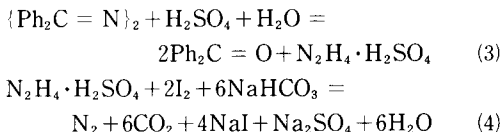
b)GC分析；カラムはApiezone Grease Lを用いた。カラム温度は200°C、イニシャル温度は230°Cであった。

アジン定量：a)容量分析；0.2gを精秤し6N硫酸50mlを加え無色液になるまで加熱し、冷後、水100mlを加え次にNaHCO<sub>3</sub>で中和する。0.1Nヨウ素液

原稿受付：平成4年4月13日

\*長岡技術科学大学化学系

を加え、0.1 N・Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 液で逆滴定する。



b) GC 分析：カラムは Silicone OV-17 を用いた。カラム温度は250°C、イニシャル温度は270°Cであった。

ヒドラジン定量：アジン類は全て難溶性の硫酸ヒドラジン N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にし乾燥後、重量測定する。これをヨウ素または臭素酸滴定によって純度を求めた。

鉄分の定量：ヨウ素滴定；試料約 2 g を精秤し共栓瓶中に入れ、塩酸 5 ml 次いで 25 ml を加えて振り KI 粉末 3 g を加え直ぐ密栓をし、暗所に 5 分間放置し、水 50 ml で薄め 0.1 N・Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 液で滴定する。

ベンゾフェノンイミン合成：副生成水除去管を付けた冷却管、アンモニア導入管および磁性攪拌子を備えた加圧用ガラス製オートクレーブにベンゾフェノン 18.2 g (100 mmol) を入れ、FeCl<sub>3</sub> 0.162 g (1 mmol) を加えて 180°C の液温に保ち、アンモニアを 50 mlmin<sup>-1</sup> で導入しながら攪拌を行なった。4 h 後、反応液をガラスフィルターで濾別し、一定量の濾液をベンゼンに溶解し、GC 定量液とした。別法として別の濾液に N<sub>2</sub> ガスを充分に通気し、これに一定量の 0.1 N 塩酸とエタノールを加え 30 分間還流を行ない、冷後 BPB 指示薬を加え、0.1 N・NaOH 液で滴定する。GC 法とは誤差範囲内の定量値を示した。

ベンゾフェノンイミンの分留：BP, FeCl<sub>3</sub> および NH<sub>3</sub> を反応させた後 N<sub>2</sub> ガスを 20 分間通気し減圧蒸留して所定の部分を採取する。bp 158-160°/12 torr., d 1.09.

## 結果と考察

BP に O<sub>2</sub> の存在下わずかに CuCl を入れ 200°C で反応させると、フェノールと安息香酸が生成し約 4 h でタール成分となり、高価な BP が約 10% 損失した。これらの成分は BA 合成での触媒毒となり、BA の著しい収率減となった。なお BP と NH<sub>3</sub> のみで無触媒下に反応させてもイミン<sup>10)</sup>は全く生成しなかった。本研究では多数の金属化合物を BI 収率増に対して試み、鉄化合物が有効である事を見出した。種々の鉄化合物について BI 生成の結果を Table 1 に示す。

3 価と 2 価の鉄塩を比較すると、磷酸塩・塩化物・修酸塩およびシアン化物など共通塩について全て 3 価鉄化合物の方が BI 収率が高い。塩の種類で比べると

Table 1 Preparation of benzophenoneimine using iron compounds catalysis.

Valence	Salts	Yield (%)
3	FePO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	60.8
	FeCl <sub>3</sub>	58.0
	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	51.2
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe(ox) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	29.6
	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	28.1
2	FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	49.8
	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	42.2
	Fe(ox) · 2H <sub>2</sub> O	22.8
	K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 3H <sub>2</sub> O	19.8
0	Fe powder	1.0

Condition: BP; 100 mmol, Fe salts; 1 mmol, NH<sub>3</sub>; 3 ℓ h<sup>-1</sup>, Temp.; 180°C, Time; 4 h.

Abbreviation symbol: ox; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

3 価の場合 PO<sub>4</sub> > Cl ≫ C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CN の順に BI 収率が減る。一方、2 価の場合 Cl > PO<sub>4</sub> で逆転が見られるが、3 価での値が近似している事から総じて傾向は似ていると考えられる。鉄粉ではイミン収率が 1% である。固体触媒は低温反応に効果がないため、BI 生成には錯イオン形成による触媒反応過程を経由する必要があると考えられる。

Table 2 Preparation of benzophenoneimine using iron complexes catalysis.

Fe <sup>n+</sup>	Complexes	Yields (%)
3	[Fe(acac) <sub>3</sub> ] synth. <sup>11)</sup>	71.2
	[Fe(acac) <sub>3</sub> ] comm.	65.0
	[Fe(salen)] Cl <sup>12)</sup>	54.2
	[Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] 1.5H <sub>2</sub> O	45.0
2	[Fe(py) <sub>4</sub> ] Cl <sub>2</sub> <sup>13)</sup>	48.3
	[Fe(dip) <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O <sup>14)</sup>	44.2
	[Fe(phen) <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O <sup>15)</sup>	42.5

Condition: see in Table 1.

Abbreviation symbol: synth; synthesized, comm; commercial, acac; acetylacetone, salen; disalicylideneethylenediamine, py; pyridine, dip; dipyridil, phen; phenanoline.

Table 2 は種々の鉄錯体を触媒として用いた場合のイミン収率を示している。[Fe(acac)<sub>3</sub>] は最も高いイミン収率であり、また市販品のものに比べて新規合成したものは更に収率が高い。アセトンアジン合成において市販品 PdCl<sub>2</sub> を用いると添加した酸化剤を分解する不純物が存在してアジン収率を減少する結果が得られており(前報)、市販品 [Fe(acac)<sub>3</sub>] についても何らかの不純物の存在が考えられる。また酸素原子、水酸基またはカルボニル基が存在する acac や salen のような配位子は、N 配位のみの金属錯体よりも BI 収率が高い。更に N 配位子の内では、複雑になる程収率が低下する傾向にある (py > dip > phen)。

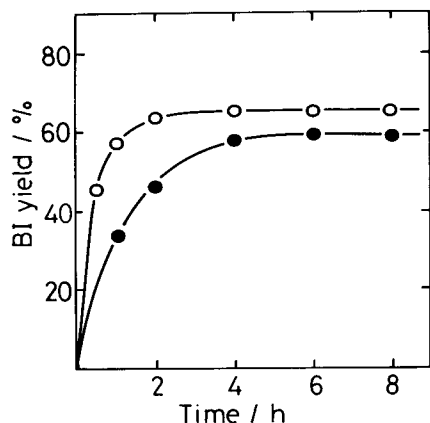


Fig. 1 Relation against yield vs. reaction time.  
○: commercial  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ , ●:  $\text{FeCl}_3$ .

Fig 1は鉄錯体と鉄塩の代表例として  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  と  $\text{FeCl}_3$  を選び、経時反応と BI 収率との関係を示したものである。 $\text{FeCl}_3$  の場合 4 h でプラトーになるが市販品  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  は約 2 h でプラトーになり、立ち上がり早い。いずれも生成した BI は安定に存在しており、副生成水による影響も受けてなく、また副次的反応が起こっていない事を示している。

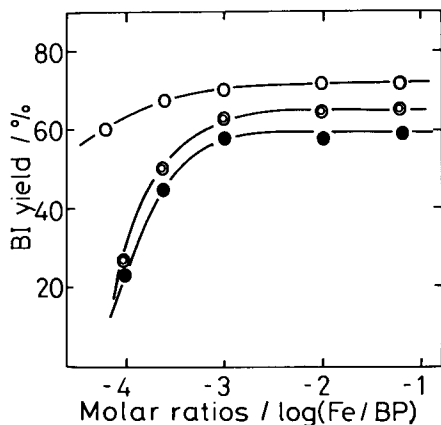


Fig. 2 Effect of catalyst quantity for substrate. ○: synthesized  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ , ◐: commercial  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ , ●:  $\text{FeCl}_3$ .

Fig 2は BP に対する触媒量の限界を知るために行なったものである。 $\text{FeCl}_3$  の場合 BP に対するモル比が  $10^{-3}$  まで十分な触媒活性がある事を示している。 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  の場合、市販品は  $\text{FeCl}_3$  より高率であるが  $10^{-3}$  からは急激に低下しているのに対し、合成品はそれ程低下せず市販品よりも更に10倍も微量で活性を

失わないなど極めて良好である。

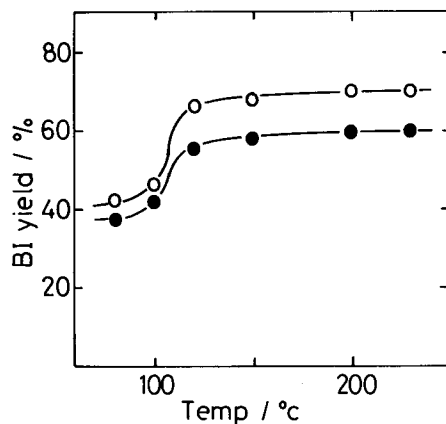


Fig. 3 Relation against yield vs. reaction temperature.  
○: synthesized  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ , ●:  $\text{FeCl}_3$ .

反応温度変化での BI 収率の変化は Fig 3 にある。 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  と  $\text{FeCl}_3$  の両方とも  $120^\circ\text{C}$  以上で本来の収率を示すが、 $100^\circ\text{C}$  以下ではほぼ近い収率になる。これは反応による生成水が  $100^\circ\text{C}$  以下では反応系からの離脱がスムーズでない為に反応速度が遅くなるのが原因と思われる。

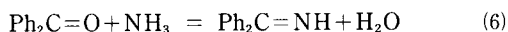


Table 3 Preparation of some imines.

$(\text{R}-\text{Ph})$ R	$(\text{R}'-\text{Ph})\text{C}=\text{NH}$ R'	Yield (%)
4-Cl	4'-Cl	77.3
4-NH <sub>2</sub>	H	57.4
4-NO <sub>2</sub>	H	46.6
4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	15.1

Condition: BP deriv. ; 100 mmol, Fe salts ; 1 mmol,  $\text{NH}_3$  ; 3 ℓ  $\text{h}^{-1}$ , Temp. ;  $180^\circ\text{C}$ , Time ; 4 h.

Table 3 にベンゾフェノン誘導体のイミン収率を示した。BP のフェニル基に電子吸引性の官能基が両方のパラ位にあるか、もしくは強い基がある場合イミン基に成り易く、ニトロ基のような bulkiness に成ると逆効果になると考えられる。

塩化鉄を触媒とする場合、反応中にベンゼンを加えると結晶粉末が得られた。その元素分析の結果と、

Table 4 Elemental analysis of intermediate.

	H (%)	N (%)	Fe (%)
Found	4.94	17.45	23.25
Calcd <sup>1)</sup>	5.03	17.49	23.24

1) Calculated value for  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

[Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] 1.5 H<sub>2</sub>O に対する計算値を Table 4 に示した。

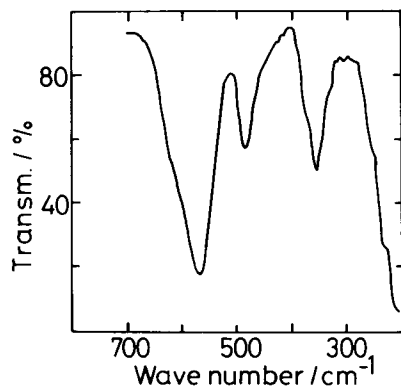


Fig. 4 Far IR spectra of crystal.  
570 cm<sup>-1</sup>(KBr tab.), 490 & 350 cm<sup>-1</sup>(Polyethylene film).

この結晶の遠赤外スペクトルを Fig 4 に示した。このバンドの特徴は、mer (メル) 形構造<sup>16,17)</sup>に極めて類似している。元素分析と遠赤外分析から予想される構造を Fig 5 に示す。

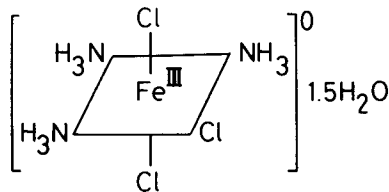


Fig. 5 Proposable structure of intermediate.

金属錯体構造としては無電荷金属錯体と成った為に難溶性となり、幸いにも中間体の金属錯体として採取する事が出来た。得られた中間体 [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] 1.5 H<sub>2</sub>O は、Table 2 に示してあるように、触媒として用いると高収率でイミンを合成出来た事から考えて、少なくとも中間体の一種である。[Fe(acac)<sub>3</sub>] などの金属錯体触媒からは中間体が得られていないが、高い BI 収率を示す事から Bond rupture mechanism<sup>18)</sup>の方が構造的に經由し易く、多座配位子でしかも共通の酸素原子の存在の為、溶解性がよくなるものと考えられる。

触媒として用いた鉄塩および中間体は、次の過程のアジン合成において銅触媒に対する触媒毒にならず、分離しなくても充分微量の為影響なくアジンを高収率で得た。生成した BI は、分離せずに BP と共存したまま次の酸化反応に用いるが、分留して BI と BP を留

去後得た残留分はそのまま触媒として用いても高い BI 収率を示した。また残留物と中間体は塩酸に溶かすと容易に塩化鉄と成る。更に鉄錯体の配位子は、反応後も離脱しておらずそのまま触媒として充分に使用できた。

## 結 論

鉄塩もしくは鉄錯体を触媒として用いる事により、低温でしかも微量でベンゾフェノンイミンを高収率で合成できた。その際に中間体として得られた金属錯体 [Fe(acac)<sub>3</sub>] 1.5 H<sub>2</sub>O の構造は、mer (メル) 形であった。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり本学化学系山田明文教授に有益な御助言を頂いた。また本学内田安三学長には多くの御指導を賜りました。ここに深甚なる感謝の意を表します。

## 参 考 論 文

- 1) H. Hayashi, Appl. Catal., 41, 213 (1988).
- 2) 林 弘, 有合成, 36, 107 (1978).
- 3) G. Mignonac, C. Moureau, Compt. rend., 169, 237 (1919).
- 4) I. Tomiya, T. Abe, M. Takeda, M. Miura, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 53-71032.
- 5) Mitsubishi Gas Chemicals Co., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 53-37047.
- 6) H. Hayashi, K. Kawasaki, T. Murata, Chem. Lett., 89 (1974).
- 7) H.H. Strain, J. Am. Chem. Soc., 52, 820 (1930).
- 8) 林 弘, 有合成, 33, 456 (1975).
- 9) T. Yoshikuni, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61-30563.
- 10) R.G. Hermann Jr., J. Org. Chem., 48, 4349 (1983).
- 11) R.G. Charles, M.A. Pawlikowski, J. Phys. Chem. 62, 440 (1958).
- 12) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, Ann., 503, 84 (1933).
- 13) W. Muller, Ber., 58, 363 (1925).
- 14) P. Pfeiffer, Fr. Tappermann, Z. Anorg. Chem. 215, 273 (1933).
- 15) K. Madeja, E. Konig, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 377 (1963).
- 16) K. Nakamoto, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley & Sons (1970).
- 17) D.A. House, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3, 67 (1967).
- 18) R. Tsuchiya, T. Yoshikuni, S. Nakagawa, A. Uehara, E. Kyuno, Chem. Lett., 339 (1977).